

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1912-1913

N° 2

Action des sulfites alcalins

SUR

les acides acétyléniques et leurs éthers-sels

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le Décembre 1912

PAR

ÉDOUARD LASAUSSE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ANCIEN CHEF DE LABORATOIRE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

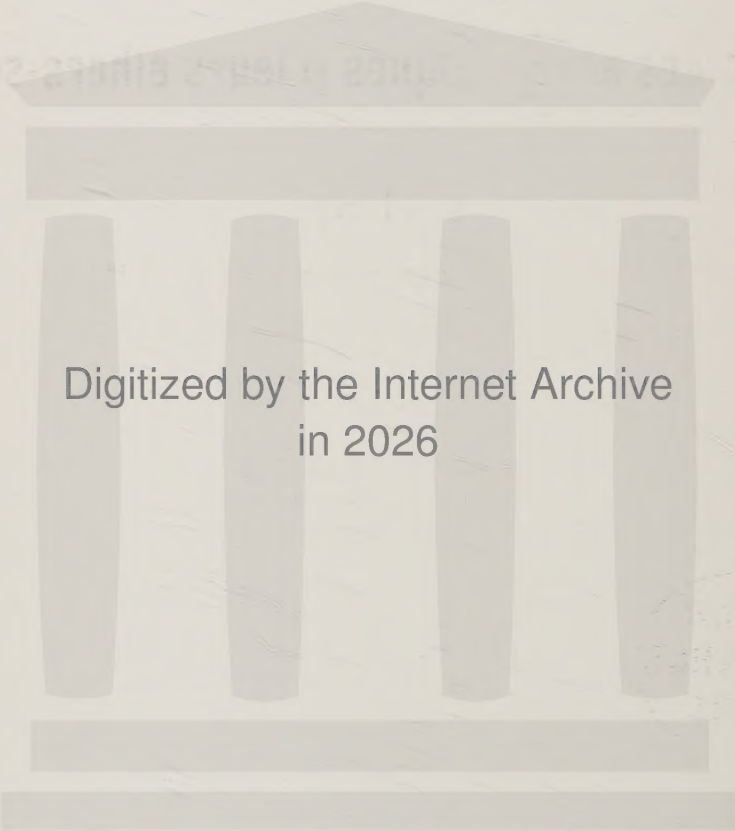
JURY { MM. MOUREU, *Président.*
LEBEAU, *Professeur.*
VALEUR, *Agrégé.*

IMPRIMERIE A. DAVY

52, RUE MADAME

1912

ACTION DES SULFITES ALCALINS
sur
les acides acétyléniques et leurs éthers-sels



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1912-1913

N°

Action des sulfites alcalins

SUR

les acides acétyléniques et leurs éthers-sels

THÈSE

Pour l'obtention du diplôme supérieur de Pharmacien

Présentée et soutenue le Décembre 1912

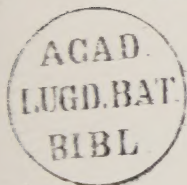
PAR

ÉDOUARD LASAUSSE

LICENCIÉ ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ANCIEN CHIEF DE LABORATOIRE A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS



JURY { MM. MOUREU, *Présiden.*
LEBEAU, *Professeur.*
VALEUR, *Agrégé.*

IMPRIMERIE A. DAVY

52, RUE MADAME

1912

PERSONNEL DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. GAUTIER, Directeur, ✱, ✱ I.
 N..., A s s e u r.
 E. MUSSON, Secrétaire, ✱, ✱ I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut,
 O. ✱, ✱ I. Botanique générale.
 VILLIERS, ✱, ✱ I. Chimie analytique.
 BOURQUELOT, ✱, ✱ I. Pharmacie galénique.
 GAUTIER, ✱, ✱ I. Chimie minérale
 RADAIS, ✱, ✱ I. Cryptogamie.
 BÉHAL, O. ✱, ✱ I. Chimie organique.
 PERROT, ✱, ✱ I. Matière médicale.
 COUTIÈRE, ✱, ✱ I. Zoologie.
 BERTHELOT, ✱ I. Physique.
 GRIMBERT, ✱ I. Chimie biologique.
 MOUREU, Memb. de l'Inst. ✱, ✱ I. Pharmacie chimique.
 LEBEAU, ✱ I. Toxicologie.
 N. Hydrologie et minéralogie.

Directeur honoraire : M. GUIGNARD, O. ✱, ✱ I.

Professeurs honoraires : MM. JUNGFLEISCH, O. ✱, ✱ I.; BOUCHARDAT, O. ✱, ✱ I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. GUERBET, ✱ I.	MM. GUÉRIN, ✱ I.
DELÉPINE, ✱ I.	GUÉGUEN, ✱, .
VALEUR, ✱ A.	LUTZ, ✱ I.
BOUGAULT, ✱ I.	HÉRISSEY, ✱ I.
TASSILLY, ✱ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱ I. Chimie générale.
 COUSIN, ✱ I. Chimie analytique.
 SOUÈGES, ✱ A. Micrographie.
 MOURLOT, ✱ I. Physique.
 BARTHELAT, ✱ I. Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER ✱ A.

Bibliothécaire en chef : M DORVEAUX, ✱ I

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUREU

MEMBRE DE L'INSTITUT

A MONSIEUR M. FRANÇOIS

DOCTEUR ES-SCIENCES

PHARMACIEN DES HOPITAUX.

Hommage respectueux et reconnaissant.

INTRODUCTION

Une des propriétés les plus caractéristiques des doubles et des triples liaisons entre atomes de carbone est la tendance à donner des composés saturés sous l'influence des réactifs.

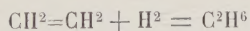
De cette tendance commune résultent de grandes analogies entre les composés éthyléniques et les composés acétyléniques.

Je rappellerai très brièvement quelques faits bien établis.

Dès l'année 1866, Berthelot (1) a montré que 2 volumes d'acétylène fixent 2 volumes d'hydrogène, en donnant 2 volumes d'éthylène :



L'éthylène, à son tour, fixe 2 nouveaux volumes d'hydrogène en donnant 2 volumes d'éthane :



D'une manière analogue, la liaison acétylénique fixe deux, puis quatre atomes de chlore ou de brome, soit directement, soit sous l'influence de réactifs chlorurants ou bromurants.

Favorsky (2) et Vittorfi (3) ont montré qu'une molécule

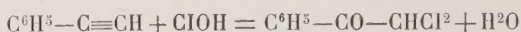
(1) BERTHELOT. *Ann. Chimie et Phys.* (4), T. IX, p. 431.

(2) FAVORSKY. *Bull. Soc. Chim.*, T. XIV, p. 1197 (1895), et T. XVI, p. 112 (1896).

(3) VITTORFI. *Bull. Soc. Chim.*, T. XXIV, p. 870 (1900).

de carbure acétylénique fixe deux molécules d'acide hypochloreux ou hypobromeux, et ils ont établi que les oxhydyles se placent toujours sur le carbone le moins chargé d'hydrogène, l'halogène se fixant sur l'autre.

Ainsi, le phénylacétylène conduit, sous l'action de ClOH, à la dichloro-acéto-phénone, avec élimination d'eau :

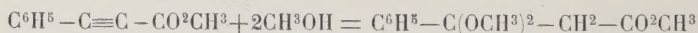


L'acétylène est absorbé à froid par une solution d'acide iodhydrique, et, selon la durée de la réaction, on peut isoler les deux composés : $\text{CH}^2=\text{CHI}$ et CH^3-CHI^2 .

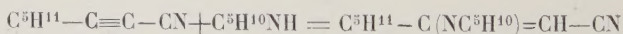
Les composés acétyléniques fixent encore l'ozone, d'après Harriès (1), et les sels mercuriques, tels que : HgBr^2 , HgCl^2 , SO^4Hg , d'après Favorsky.

Certains réactifs organiques ont aussi été fixés sur la triple liaison. Il y a environ vingt ans, MM. Béhal et Desgrez (2) ont fixé l'acide acétique sur quelques carbures acétyléniques. Plus récemment, de 1902 à 1912, M. Moureu et ses élèves (MM. Brachin, Lazennec, André) ont fixé une ou deux molécules d'un alcool, d'un phénol ou d'une amine (primaire ou secondaire), sur la triple liaison de divers composés à fonction acétylénique.

A titre d'exemple, je rappellerai : la fixation de deux molécules d'alcool méthylique sur le phénylpropiolate de méthyle, suivant la réaction :



et la fixation d'une molécule de pipéridine sur le nitrile phénylpropiolique :

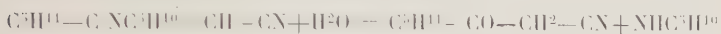


En dernier lieu, je veux parler d'une réaction très importante : c'est l'hydratation de la liaison acétylénique, qui transforme le groupement fonctionnel $-\text{C}\equiv\text{C}-$ en groupement $-\text{CO}-\text{CH}^2-$.

(1) HARRIÈS. *Berichte d. Deutsch. Chem. Geselt.*, T. XV, p. 4907 (1907).

(2) BÉHAL et DESGREZ. *Bull. Soc. Chim.* (3), T. VII, p. 354 (1892).

M. Desgrez (1), a réussi à hydrater directement un certain nombre de carbures acétyléniques par l'action de l'eau à 325° C. Mais l'hydratation peut être obtenue à une température bien inférieure quand on opère par l'intermédiaire de réactifs, parmi lesquels les sels mercuriques, les acides organiques, et surtout l'acide sulfurique (2), les alcools, les phénols et les amines (3) ; ex. :



Jusqu'à présent, l'expérience a montré que tous les réactifs indiqués plus haut, à l'exception de l'eau, se fixent aussi, et par un mécanisme analogue, sur la liaison éthylnique.

Par contre, un certain nombre de réactifs, tels que^o: NOCl, N²O³, N²O⁴, qui sont fixés par la liaison éthylnique, n'ont pas encore été signalés comme capables de se fixer sur la liaison acétylnique.

Je veux particulièrement souligner le fait que le bisulfite de sodium SO³NaH et l'acide sulfureux SO³H², qui, d'après un certain nombre d'expérimentateurs, se fixent sur la liaison éthylnique (4) en conduisant à des acides sulfoniques, n'ont donné lieu, jusqu'à présent, dans la série acétylnique, à aucune remarque du même ordre.

Pourtant, en 1904, M. Moureu (5) indiqua nettement que le bisulfite de sodium réagissait sur les éthers-sels acétylniques, et il parvint à isoler des sels de sodium bien cristallisés. Aussi, est-ce sur son conseil, que j'ai repris l'étude de cette réaction.

Le présent travail a pour objet d'exposer les résultats que j'ai obtenus jusqu'ici. Dans une première partie :

(1) DESGREZ. *Bull. Soc. Chim.*, t. IX, p. 641.

(2) BERTHELOT. *Comptes rendus Acad. des Sc.*, T. V, p. 805 (1862). FRIEDEL et BALSOHN. *Bull. Soc. Chim.*, T. XXXV, p. 54. BÉHAL. *Bull. Soc. Chim.*, (1885-1888).

(3) MOUREU et LAZENNEC. *Bull. Soc. Chim.*, (4^e s), T. I, p. 1064.

(4) J'ai relevé plus d'une douzaine de mémoires se rapportant à ce sujet.

(5) MOUREU. *Journal de Pharmacie et de Chimie*, 6^e série, T. XX, p. 85.

Chapitre I. — J'indiquerai très succinctement, les méthodes employées pour l'analyse des produits obtenus au cours des réactions.

Chapitre II. — Je donnerai les préparations détaillées des matières premières.

La deuxième partie comprendra l'étude proprement dite des réactions, dans l'ordre suivant :

Chapitre III. — a) Action du sulfite neutre de sodium sur l'acide phénylpropiolique libre. Préparation, caractères et constitution du β sulfocinnamate de sodium.

b) Action du sulfite neutre de potassium, dans les mêmes conditions, sur l'acide phénylpropiolique libre.

Chapitre IV. — Action du bisulfite de sodium sur le phénylpropiolate de méthyle. Différents produits obtenus dans cette réaction complexe.

Chapitre V. — Action du bisulfite de sodium sur :

a) L'amylopropiolate de méthyle ;

b) L'hexylopropiolate de méthyle.

Obtention de composés disulfonés saturés, à fonction éther-sel.

Enfin, dans mes conclusions, je m'efforcerai de mettre en relief les faits acquis, d'indiquer ceux qui restent à acquérir, et aussi de souligner quelques-unes des remarques que j'ai faites, et qui me paraissent mériter une attention particulière.

Mes recherches ont été faites au laboratoire de M. le professeur Moureu. Je suis heureux de pouvoir exprimer à mon Maître toute ma reconnaissance, pour les conseils qu'il m'a donnés au cours de ce travail et pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a toujours témoigné.

CHAPITRE

Méthodes d'analyse des sels d'acides sulfonés

Dessiccation. — On commence par enlever la majeure partie de l'eau dans le vide sulfurique, puis le corps à dessécher est introduit dans l'étuve, à 130° C. Dans certains cas, il est nécessaire de chauffer à 180° ; pour terminer la dessiccation à poids constant.

Dosage du sodium et du soufre. — Le sodium est dosé à l'état de sulfate, suivant la méthode classique.

Le soufre a été dosé par la méthode de Carius, au moyen de l'acide nitrique fumant. Un chauffage de douze heures à 180° suffisait pour faire passer tout le soufre à l'état d'acide sulfurique.

Dosage du carbone et de l'hydrogène. — Les combustions ont été faites en tube ouvert, en mélangeant la substance à analyser avec un excès d'acide tungstique (1 gr. de ce corps environ pour chaque opération).

Les seules précautions particulières à prendre sont les suivantes : bien calciner l'acide tungstique : le mélanger exactement, dans la nacelle de platine, à la substance, en se servant d'une aiguille de platine, qui reste dans cette nacelle, même pendant la combustion : éviter pendant les pesées, que la substance desséchée ne reprenne de l'eau. Pour éviter ce dernier inconvénient, la nacelle était introduite et pesée dans un pèse-filtre bouché à l'émeri.

CHAPITRE II

Préparation des matières premières

Les matières premières qui ont servi de point de départ à ce travail sont : d'une part, les acides et les éthers-sels acétyléniques ; d'autre part, les sulfites de sodium et de potassium, acides et neutres.

La préparation des acides et des éthers-sels acétyléniques comprend les opérations suivantes :

- 1° Préparation des carbures acétyléniques.
- 2° Préparation des dérivés sodés des carbures.
- 3° Préparation des acides à partir des carbures sodés.
- 4° Ethérification des acides.

En suivant cette marche générale, j'ai préparé :

L'œnanthylidène et l'acide amypropiolique.

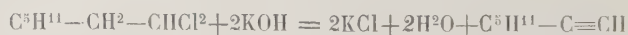
Le caprylidène et l'acide hexylpropiolique.

Le phénylacétylène et l'acide phénylpropiolique.

A. — PRÉPARATION DE L'ŒNANTHYLIDÈNE $C^5H^{11}-C\equiv CH$.

Ce corps, a été préparé en suivant la technique indiquée par M. Desgrez (1).

On décompose par la potasse sèche le chlorure d'œnanthylidène, on prend ce qui passe entre 60° et 75°, sous 15 mm.



(1) DESGREZ. *Ann. de Chimie et Phys.* (7), T. III, p. 209 (1894).

On utilise une bouteille à mercure placée dans un bain d'huile, et surmontée d'un appareil à rectifier muni d'un thermomètre. Dans la bouteille, on introduit une molécule de dérivé dichloré et cinq molécules de potasse ou de soude récemment fondue. On chauffe lentement, au bain d'huile, vers 260°.

Il passe d'abord un mélange de carbure et d'eau. Le thermomètre de l'appareil indique 88°-90°. Après une dizaine d'heures, on porte à 270°. L'heptène chloré qui se forme, et qui bout à 155°, est condensé par le tube rectificateur et entre à nouveau en réaction. Le carbure est décanté, séché et rectifié.

On recueille la portion 105°-115°, que l'on purifie en ajoutant le carbure, dilué dans trois volumes d'éther, à une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. La combinaison cuprique, essorée, est décomposée par dix fois son volume d'acide chlorhydrique au dixième. On distille, on sèche sur le chlorure de calcium, on rectifie, et on recueille la portion à 101°-102°, sous 750 mm., corps presque pur.

Préparation de l'œnanthylidène sodé.

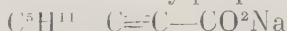
Elle se fait très simplement, en chauffant à reflux, la quantité théorique de sodium en poudre, donnée par l'équation :



avec une solution au cinquième d'œnanthylidène dans l'éther anhydre. On obtient une bouillie blanche, qui est utilisée directement pour la préparation de l'acide amylpropiolique.

Préparation de l'acide amylpropiolique.

Le gaz CO² sec réagit sur le carbure sodé, en donnant le sel de sodium de l'acide amylpropiolique :



On prend 30 à 40 gr. de la bouillie de carbure sodé, que l'on met en suspension dans environ 150 cm³ d'éther anhy-

dre. On fait passer dans la masse, pendant huit à dix heures, à froid, un courant de gaz carbonique sec. On chauffe ensuite à reflux (le courant de gaz continuant à passer) pendant dix nouvelles heures, en remplaçant l'éther entraîné.

On verse ensuite dans de l'eau glacée, et on ajoute un léger excès d'acide sulfurique dilué. On agite le tout ; l'acide acétylénique passe dans la couche étherée. Celle-ci est séchée sur le sulfate de sodium anhydre, on évapore l'éther et le résidu est rectifié dans un bon vide.

Préparation de l'amylpropiolate de méthyle.

L'acide amylpropiolique s'éthérifie par la méthode classique, qui consiste à faire réagir l'alcool méthylique sur l'acide organique en présence d'acide sulfurique.

La préparation des acides hexylpropiolique et phénylpropiolique et de leurs éthers méthyliques se fait d'une manière analogue à celle que je viens de décrire. Aussi, ne les décrirai-je pas ; mais, après avoir détaillé la préparation du caprylidène et du phénylacétylène, je résumerai dans un tableau récapitulatif les caractères de pureté des trois acides acétyléniques et de leurs éthers méthyliques.

B. — PRÉPARATION DU CAPRYLIDÈNE : $C^6H^{13}-C\equiv CH$.

Pour préparer ce carbure, on part de la méthylhexylcétone, $C^6H^{13}-CO-CH^3$, avec laquelle on fait le dérivé dichloré $C^6H^{13}-CCl^2-CH^3$, (on prend ce qui passe de 70° à 85° , sous 12 mm.).

Ce dérivé est ensuite décomposé par la potasse sèche, en suivant la technique de Desgrez déjà décrite. On sait que, dans cette réaction, à côté du carbure acétylénique vrai, que l'on veut préparer, il se forme deux isomères : un carbure acétylénique bisubstitué et un carbure allénique.

Le mélange de carbures obtenu dans l'opération précédente est rectifié, et l'on recueille la portion $125^\circ-135^\circ$,

qu'on purifie par l'intermédiaire de la combinaison cuprique, suivant le mode opératoire déjà décrit. On utilise la fraction qui passe à 123°-128°, sous 760 mm.

C. PRÉPARATION DU PHÉNYLACÉTYLÈNE : $C^6H^5-C\equiv CH$.

J'ai préparé ce corps en suivant la technique indiquée par MM. Moureu et Delange (1), qui fournit aisément un produit passant de 140° à 146° à la pression ordinaire. Le carbure pur bout à 141°-146°.

Pour cela, on prépare d'abord l'éthyl-benzène, en condensant sous l'action du chlorure d'aluminium le bromure d'éthyle avec le benzène sec.

En bromant directement l'éthylbenzène, on obtient le bromure de styrolène : $C^6H^5-CHBr-CH^2Br$, avec départ d'acide bromhydrique.

Pratiquement, on fait tomber goutte à goutte, sur une molécule d'éthylbenzène, chauffée à reflux, au bain d'huile, deux molécules de brome sec. L'acide bromhydrique, qui se dégage, est condensé dans de l'eau. Par refroidissement, le contenu du ballon se solidifie ; il est blanc, et on l'emploie sans purification ultérieure. 100 grammes de ce produit sont dissous dans 100 grammes d'alcool à 95°, et on ajoute peu à peu, au moyen d'une ampoule à robinet, une solution de 65 grammes de potasse (préalablement fondue) dans trois fois son poids d'alcool à 95°. Une réaction énergique se déclare immédiatement, et l'on chauffe à reflux pendant une demi-heure. En versant dans trois ou quatre volumes d'eau, on dissout le bromure alcalin formé. On épuise deux fois à l'éther, qu'on sèche et qu'on évapore.

Le résidu d'évaporation est rectifié sous 12 mm. On recueille ce qui passe avant 72° C., et on rectifie à nouveau à la pression ordinaire, en recueillant la portion 140°-146°.

Les résidus de rectifications sont considérés comme constitués par du styrolène monobromé, et, comme tels, traités pendant six heures à reflux par trois molécules de potasse dissoute dans trois fois son poids d'alcool à 95°.

(1) MOUREU et DELANGE. *Bull. Soc. Chim.* (3^e s), T XXV, p. 309.

On répète sur ce deuxième produit de réaction le traitement précédent, destiné à isoler le phénylacétylène formé, et l'on obtient de nouveaux résidus de rectifications, sur lesquels on répète une troisième fois le traitement à la potasse.

Finalement, les trois opérations successives donnent, à partir de l'éthylbenzène, un rendement total de 49 pour 100 en phénylacétylène.

PRÉPARATION DU BISULFITE DE SODIUM.

J'ai préparé moi-même ce réactif, en partant d'un carbonate de soude pur et vérifié. Ce carbonate en solution concentrée a été traité par un courant d'acide sulfureux lavé et obtenu par l'action de l'acide sulfurique sur le charbon.

La solution bisulfitique obtenue titrait 38 gr. pour 100 de bisulfite de sodium, et contenait un peu de sulfate. On la conservait dans des flacons de verre bouchés à l'émeri et paraffinés.

PRÉPARATION DU BISULFITE DE POTASSIUM.

Préparé en partant du carbonate de potassium.

La solution obtenue titrait : 17 gr. 60 SO^3KH , pour 100 grammes.

TABLEAU RÉCAPITULATIF
DES CARACTÈRES DE PURETÉ DES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES
UTILISÉS DANS CE TRAVAIL

A <i>OEnanthylidène</i> :	Eb 96° sous 760 mm. $D_{12^{\circ}5} = 0,7384$
<i>Acide amypropiolique</i> :	P. F. (+2° + 5°) Eb 148°-149° sous 19 mm. $D_{12^{\circ}5} = 0,9623$
<i>Amylpropolate de méthyle</i> :	Eb 111° sous 48 mm. $D_{12^{\circ}5} = 0,9335$
B <i>Caprylidène</i> :	Eb 124° 125° (760 mm). $D_{12^{\circ}5} = 0,7530$
<i>Acide Hexylpropiolique</i> :	P. F. — 8° Eb 158°-160° sous 19 mm. $D_{12^{\circ}5} = 0,9525$
<i>Hexylpropiolate de méthyle</i> :	Eb 121° sous 20 mm $D_{12^{\circ}5} = 0,9238$
C <i>Phénylacétylène</i> :	Eb 141°-142° (760 mm). $D_{12^{\circ}5} = 0,9371$
<i>Acide Phénylpropiolique</i> :	P. F. 136°
<i>Phénylpropiolate de méthyle</i> :	P. F. 25° - 26° Eb 132°-133° (16 mm). $D_{30^{\circ}5} = 1,0768$

CHAPITRE III

Action des sulfites neutres alcalins sur l'acide phénylpropiolique libre

Dans ce chapitre, je vais montrer d'abord qu'en faisant réagir à 100°, pendant huit heures, en solution aqueuse, le sulfite neutre de sodium sur l'acide phénylpropiolique libre, on obtient, par fixation directe, le β -sulfocinnamate de Sodium.

La réaction peut être formulée ainsi :



Si pour une molécule d'acide phénylpropiolique on introduit 1 molécule et demie de sulfite neutre de sodium, on retrouve après réaction sensiblement une demi-molécule de sulfite n'ayant pas réagi.

A. — ACTION DU SULFITE NEUTRE DE SODIUM.

Voici les détails de la préparation :

10 gr. d'acide phénylpropiolique (PF 136°), sont introduits dans un matras de Wurtz en verre vert, on ajoute alors 100 cm³ d'une solution contenant 30 grammes de sulfite neutre de sodium cristallisé (soit environ 1 molécule et demie pour 1 molécule d'acide phénylpropiolique). On a préalablement fait le titrage volumétrique du sulfite dans cette solution.

Le matras est scellé et chauffé pendant huit heures au bain-marie bouillant.

A l'ouverture, il n'y a pas de pression. On épuise à l'éther le contenu du matras, pour enlever un peu de phénylacétylène formé.

La liqueur aqueuse est amenée à un volume connu, soit 150 cm³, et, sur une faible prise d'essai (2 cm³), on y dose approximativement l'acide sulfureux restant à l'état de sulfite. Ces titrages sont effectués volumétriquement par la méthode à l'iode.

Pour pouvoir isoler le produit de la réaction, il est indispensable de transformer en sulfate le sulfite de sodium en excès. Après de nombreux essais effectués au cours de ce travail, la méthode qui m'a donné le plus de satisfaction est l'oxydation par l'eau oxygénée. Cette eau oxygénée doit être exempte d'acide chlorhydrique et de chlorures et elle doit être sensiblement neutre.

Je me suis servi de Perhydrol de Merck (eau oxygénée à 100 volumes), que je diluais de cinq à dix fois son volume d'eau distillée, où encore d'une eau oxygénée à 12 volumes, exempte d'acide chlorhydrique, que je distillais dans le vide, et que je conservais en flacons paraffinés intérieurement.

Le dosage préalable de l'acide sulfureux dans la liqueur permet de calculer la quantité d'eau oxygénée titrée approximativement nécessaire pour assurer l'oxydation complète du sulfite.

On arrête les additions d'eau oxygénée à la liqueur au moment où une prise d'essai ne décolore plus l'eau iodée. On aboutit ainsi à un mélange de sulfate et de sulfonate.

La méthode de séparation étant assez laborieuse et complexe, je crois utile, pour la clarté de ce qui va suivre, d'en indiquer d'abord les grandes lignes :

a) Par addition d'une quantité suffisante d'alcool à 95°, on amène la liqueur suffisamment concentrée à titrer 60 pour 100 d'alcool en poids, ce qui précipite déjà la plus grande partie du sulfate.

b) La solution ainsi purifiée est distillée à sec. Le résidu

est repris par une quantité suffisante d'alcool à 80°-85° bouillant, qui ne dissout que le sulfonate et le purifie complètement de sulfate.

c) La solution alcoolique, filtrée bouillante, abandonne du sulfonate par refroidissement, mais celui-ci n'est pas tout à fait pur. La plus grande partie du sulfonate est restée en solution dans la liqueur alcoolique froide, qu'il suffit de distiller à sec.

d) Le résidu sec de sulfonate est recristallisé dans l'eau.

e) Comme le produit est très soluble dans l'eau, on précipite les dernières portions des eaux-mères, par addition d'alcool fort.

Je vais à présent entrer dans les détails :

a) Après le traitement à l'eau oxygénée, on ajoute un peu d'alcool à la liqueur (pour en diminuer la viscosité) et on concentre par distillation dans le vide. On amène ainsi à un volume de 90 cm³, et on précipite par 130 cm³ d'alcool à 95°, qui élimine la presque totalité des sulfates sous forme d'un précipité gélatineux, qu'on essore.

b) La liqueur essorée est distillée à sec dans le vide, le résidu pèse environ 20 gr. On le redissout à chaud dans 60 cm³ d'eau et l'on ajoute 240 cm³ d'alcool à 95°, (les vapeurs d'alcool étant condensées par un réfrigérant ascendant). On filtre à l'entonnoir à filtration chaude. On obtient un dépôt rigoureusement exempt de sulfites et de sulfates par refroidissement. C'est du sulfonate impur. La liqueur froide exempte aussi de sulfites et de sulfates est distillée à sec dans le vide. On redissout dans l'eau chaude le résidu sec, et on laisse cristalliser à basse température par évaporation lente.

Les cristaux obtenus sont essorés, lavés avec de l'alcool à 80°, puis à 95°. Ils se présentent alors en grosses aiguilles courtes. On peut en isoler ainsi de 10 à 13 gr. le rendement théorique étant de 17 gr.).

Le corps obtenu est le sulfocinnamate disodique, de formule :



ainsi que le montrent les analyses.

Sur ce corps, je n'ai pu obtenir, le dosage de l'eau d'hydratation, malgré une très longue exposition à l'air, je n'ai pu, à la température ordinaire, arriver à poids constant.

La dessiccation se faisait dans le vide sulfurique, puis à 130°. Sur le corps anhydre, j'ai dosé le sodium, le soufre, le carbone et l'hydrogène :

	Subst.	SO ² Na ²	Na 0/0 trouvé
I	0,2763	0,1230	16,99
II	0,2359	0,1130	16,91

	Subst.	SO ² Ba	S 0/0 trouvé
I	0,3565	0,3076	11,85
II	0,2992	0,2594	11,91

	Subst.	CO ²	H ² O	C 0/0 trouvé	H 0 0 trouvé
I	0,2590	0,3739	0,0542	39,4	2,34
II	0,2760	0,4004	0,0582	39,56	2,36

Calculé pour C⁸H⁶O⁵SNa².

Na 0 0 = 16,91 ; S 0 0 = 11,77 ; C 0 0 = 39,7 ; H 0 0 = 2,26

On peut faire recristalliser ce sel dans l'alcool à 80° bouillant. On obtient alors un précipité cristallin, visqueux, difficile à essorer, qui, par dessiccation dans le vide sulfurique, se contracte beaucoup.

Cette masse cristalline, abandonnée à l'air, se liquéfie, puis, par évaporation ultérieure au contact de l'air, il reste un résidu formé d'aiguilles soyeuses.

La cristallisation dans l'alcool à 80° bouillant paraît donner des cristaux en tables carrées, extrêmement minces, mais ces cristaux sont difficiles à observer intacts, par suite de leur déliquescence extrême. Il faut opérer très vite. Sous le microscope, on voit les bords rectilignes des tables cristallines disparaître et devenir peu à peu sinueux, tandis que la surface apparente du cristal diminue.

Si on précipite le sel de ces solutions aqueuses ou hydro-alcooliques par addition d'un grand excès d'alcool fort à froid, on obtient un précipité visqueux aussi, qui, examiné avec un fort grossissement, se présente en aiguilles barbelées. Ce précipité, abandonné à l'air, se dessèche sans se liquéfier au préalable.

Le sulfocinnamate disodique s'est donc présenté sous trois aspects cristallins différents, selon les conditions dans lesquelles il a été obtenu.

Les cristaux obtenus par évaporation d'une solution aqueuse sont élastiques et très difficiles à pulvériser.

Le corps mis en solution décolore rapidement et abondamment à froid le permanganate de potassium, ainsi que l'eau de brome. Mais il ne décolore pas l'iode, et ne décompose pas l'eau oxygénée à 10 volumes.

Il ne précipite ni par une solution d'acétate neutre de plomb à 1 pour 100, ni par une solution de chlorure de baryum à 10 pour 100.

Le sous-acétate de plomb donne un précipité volumineux, soluble dans un excès de sous-acétate ou de sulfonate.

On verra ci-dessous, que sous l'action des acides forts à chaud, le corps perd de l'anhydride carbonique, de l'anhydride sulfureux et donne naissance à de l'acétophénone, et que, sous l'action de la soude, il se forme du sulfite, du benzoate et de l'acétate de sodium.

Ces deux dernières réactions déterminent la position du groupement sulfonique et la fixent en 3 par rapport au carboxyle.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ SUR LE SULFOCINNAMATE DE SODIUM.

2 gr. de ce corps sont introduits dans un tube avec 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique pur, concentré à 22° B.).

On chauffe ce tube pendant huit heures à 130°.

À l'ouverture, on constate de la pression et le gaz re-

cueilli contient de l'anhydride sulfureux et de l'anhydride carbonique. Le tube est coloré en noir par une substance insoluble dans l'eau et soluble dans le benzène ; il renferme un dépôt blanc, cristallin, constitué par du chlorure de sodium. Enfin, le liquide surnageant ces cristaux contient en suspension des gouttelettes huileuses, possédant très nettement l'odeur d'acétophénone et donnant la réaction de Legal (1), par le nitroprussiate de sodium et la soude.

Le contenu du tube est étendu d'eau distillée. La vapeur d'eau entraîne de l'anhydride sulfureux, ainsi que l'huile à odeur d'acétophénone.

Les gouttelettes huileuses recueillies dans la distillation pèsent au total 0 gr. 50 ; on les débarrasse de la liqueur aqueuse qui les surnage, et on les dissout dans le moins possible d'alcool à 95°.

A la solution alcoolique on ajoute une solution aqueuse très concentrée, contenant 0 gr. 75 de chlorhydrate de semicarbazide et 0 gr. 75 d'acétate de sodium fondu. On obtient presque immédiatement un précipité cristallin, qui est la semicarbazone de l'acétophénone. En effet, si l'on prépare cette semicarbazone directement dans les mêmes conditions, les cristaux obtenus présentent un aspect identique au microscope. Les deux sortes de cristaux ayant été essorés, lavés à l'alcool et séchés dans le vide sulfurique, on en prend *simultanément* le point de fusion, ainsi que celui de leur mélange à parties égales. Les trois points de fusion, pris au même instant, sont identiques (199° corr.). Enfin, le dosage d'azote, effectué sur les cristaux obtenus à partir du produit huileux isolé dans la réaction, donne : $N\ 0/0 = 23,51$,

Soit : subst. 0 gr. 0991 ; azote 21 cm³ 2, H 751 t=24°5

La théorie pour la semicarbazone de l'acétophénone étant N 0 0 23,73.

(1) Je rappellerai que la réaction de Legal caractérise assez particulièrement les aldéhydes et cétones possédant le groupement $—CO—CH^2$. Voir à ce sujet DENIGÈS. *Bull. Soc. Chim.* (3), T. XVII, p. 381 (1897).

Pour interpréter ces faits, considérons le schéma :



L'action de l'acide chlorhydrique libérant de l'anhydride carbonique et de l'anhydride sulfureux, avec hydratation de la molécule, on est conduit à représenter ces faits par les équations suivantes, qui les totalisent :



Le composé $\text{C}^6\text{H}^5-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}^2$ n'est pas stable, et, d'après les faits analogues connus, s'isomérise en acétophénone :



Le schéma I permet donc bien d'interpréter tous les faits constatés, ce qu'on ne peut faire rationnellement en partant du deuxième schéma possible :



Ceci permet de fixer en β , par rapport au carboxyle, la position du groupement sulfonyl.

ACTION DE LA SOUDE SUR LE SULFOCINNAMATE DISODIQUE.

Pour obtenir un dédoublement net de la molécule de sulfocinnamate sous l'action de la soude, il a fallu opérer avec de la soude concentrée et à la température de 200°-220°. L'opération a été conduite de la façon suivante :

Un creuset de nickel chauffé au bain de sable fin contient 20 gr. de soude pure, *exempte de sulfates*, et quelques gouttes d'eau. On chauffe pour provoquer la dissolution, puis la fusion aqueuse. On suit la température grâce à un thermomètre, dont le réservoir plonge dans la soude. On a soin de préserver ce thermomètre par une gaine en cuivre rouge, contenant quelques gouttes d'huile, pour permettre la conduction calorifique des parois de la gaine au réservoir du thermomètre.

Quand la température atteint 200°, on règle la flamme, et on projette par petites portions 6 grammes de sulfocinnamate. On brasse avec la gaine contenant le thermomètre. Au bout d'un quart d'heure de réaction, on arrête la flamme et on laisse refroidir.

Le contenu du creuset est alors redissous dans l'eau.

La solution est filtrée, et, sur une prise d'essai, on peut caractériser la présence de grandes quantités d'acide sulfureux et de faibles quantités d'acide sulfurique.

On acidule alors le reste de la solution par l'acide sulfurique et on épuise à l'éther. La solution éthérée, séchée sur le sulfate de sodium et évaporée, laisse un résidu blanc, cristallisé en paillettes, odorant, et qui fond exactement à 121°. Son poids est de 0 gr. 60.

Si on le mélange avec de l'acide benzoïque à parties égales, son point de fusion reste fixé à 121° (qui est aussi le point de fusion de l'acide benzoïque). Une petite portion de ce corps blanc, éthérifiée par l'alcool et l'acide sulfurique, donne une odeur très nette de benzoate d'éthyle.

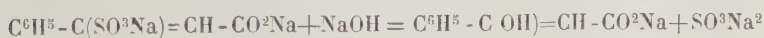
Une autre portion, dissoute dans l'ammoniaque, évaporée à sec et reprise par l'eau, donne un précipité chamois par le perchlorure de fer en solution étendue.

Ce résidu est donc formé d'acide benzoïque pur.

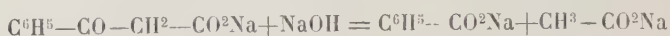
La liqueur aqueuse, épuisée à l'éther, est oxydée par l'eau oxygénée neutre, pour transformer l'acide sulfureux en acide sulfurique, puis distillée. Le distillat est acide, on l'additionne de carbonate de chaux, on porte à l'ébullition et on filtre. Le filtrat donne avec le perchlorure de fer une coloration rouge très accentuée. Il est concentré par distillation, puis évaporé dans le vide ; il laisse un résidu pesant 0 gr. 355.

Sur ce résidu, on essaie et on obtient, avec une grande netteté, la réaction du cacodyle. Ces réactions caractérisent la présence d'acétate.

Si nous voulons interpréter cette réaction, le schéma I, déjà donné pour la constitution du sulfocinnamate, nous le permet facilement :



Par transposition moléculaire, le corps $C^6H^5-C(OH)=CH-CO^2Na$ conduit au corps $C^6H^5-CO-CH^2-CO^2Na$ (benzoylacétate de sodium), qui, sous l'action d'une nouvelle molécule de soude, se coupe suivant une réaction générale connue (1) et donne :



Dans les mêmes conditions, le schéma II : $C^6H^5-CH=C(SO^3Na)-CO^2Na$ ne saurait conduire à la formation des mêmes acides.

Donc, l'étude de cette réaction conduit aussi à fixer en β , par rapport au carboxyle, la position du groupement sulfonique dans notre acide sulfocinnamique.

B. — ACTION DU SULFITE NEUTRE DE POTASSIUM SUR L'ACIDE PHÉNYLPROPIOLIQUE.

Comme on peut le prévoir, par analogie avec la réaction qui vient d'être étudiée, il se forme ici le sulfocinnamate dipotassique.

La préparation de ce sel est calquée sur la préparation du sel de sodium correspondant, et je n'y reviens pas.

Je dirai seulement que l'on fait réagir en tube scellé 5 grammes d'acide phénylpropiolique et 50 cm³ d'une solution de sulfite neutre de potassium, titrée et contenant 8 gr. (1 molécule et demie) de sulfite exprimé en SO^3K^2 (2).

Les traitements ultérieurs sont identiques à ceux de l'opération précédente.

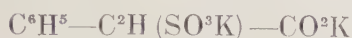
Ils ont permis d'isoler, après cristallisation dans l'eau, 4 grammes d'un sel se présentant au microscope en grosses aiguilles courtes.

(1) Voir à ce sujet le travail de WISLICENUS, *Annales de Liébig*, T. CXC, p. 257 (1897).

(2) Je n'ai pu trouver dans le commerce un sulfite de potassium suffisamment pur. J'ai préparé ce sulfite en neutralisant exactement une solution concentrée de potasse pure, par une solution concentrée de bisulfite de potassium, et en diluant au volume voulu après un titrage préalable de SO^2 .

J'ai vérifié qu'en n'a pas intérêt à chercher à isoler le sulfite neutre formé.

Les cristaux se pulvérisent mal, et il a été impossible, même après six jours d'exposition dans une atmosphère libre, d'arriver à poids constant. La dessiccation du produit était effectuée dans le vide sulfurique, puis à l'étuve à 130°. Sur le corps ainsi desséché, le dosage du potassium et du soufre indique que l'on a bien à faire au corps attendu, de formule :



	Subst.	SO ³ K ²	K 0/0 trouvé	K 0/0 calculé
I.	0,2405	0,1370	25,53	25,66
II.	0,3020	0,1712	25,41	»

	Subst.	SO ³ Ba	S 0/0 trouvé	S 0/0 calculé
I.	0,3312	0,2542	10,64	10,52
II.	0,4525	0,3493	10,60	»

Le sel analysé réduit le permanganate à froid et décolore l'eau bromée. Il se comporte comme le sel de sodium correspondant vis-à-vis du chlorure de baryum et des acétates de plomb, basique et neutre.

CHAPITRE IV

Action du Bisulfite de sodium sur le Phénylpropionate de méthyle

J'ai rencontré, dans l'étude de cette réaction, de très sérieuses difficultés, en raison de sa complexité. J'ai pu isoler non seulement le dérivé disulfoné attendu :



analogue aux composés formés dans les mêmes conditions par les éthers acétyléniques de la série grasse, qui seront décrits plus loin, mais encore le dérivé monosulfoné résultant de la fixation d'une molécule de bisulfite par une molécule de phénylpropionate de méthyle, soit le corps :



De plus, j'ai observé une réaction secondaire du bisulfite sur les deux composés que je viens d'indiquer. Ceux-ci peuvent, dans les conditions qui seront définies plus loin, voir saponifier leur fonction éther-sel, ce qui donne naissance à deux nouveaux sels :



que j'ai également isolés comme produits de la même réaction. Ces produits contiennent donc six sels à séparer, si l'on tient compte de la présence du sulfate et du sulfite. Ce qui complique encore la question, c'est que les composés

disulfonés possédant un noyau aromatique sont beaucoup moins solubles dans l'alcool fort que ceux de la série grasse.

Enfin, une autre difficulté que je crois intéressante à signaler, parce qu'elle m'a longtemps induit en erreur, est la faible solubilité du sel tribarytique de l'acide :



qui m'a fait croire longtemps à la présence de sulfates dans des produits qui n'en contenaient plus.

A la longue, en remarquant que ces produits, après des purifications répétées, continuaient, en liqueurs diluées, à donner des précipités barytiques, très ténus, ne présentant pas l'aspect cristallin, *ne se formant pas instantanément*, j'ai pensé à caractériser les sulfates par une autre réaction.

Les sels de strontium, tout en donnant de meilleurs résultats, n'ont cependant pas donné une sécurité complète. Toutefois, je puis signaler que le sel de strontium de l'acide phényldisulfopropionique est beaucoup plus soluble que le sel de baryum.

Je suis arrivé à caractériser les sulfates, avec certitude, en employant une solution à 1 0/0 d'acétate neutre de plomb. La réaction se fait en liqueur hydroalcoolique et une solution, même concentrée, de phényldisulfopropionate trisodique, ne précipite, dans ces conditions, que si elle contient du sulfate. De plus, j'ai vérifié que le précipité de SO^4Pb formé ne se dissout pas dans un excès de réactif, même important.

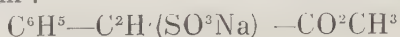
J'ai dit plus haut que, dans la réaction du bisulfite de sodium sur le phénylpropionate de méthyle, on obtenait toujours des mélanges. Elle donne lieu, en effet, à des équilibres chimiques, et les facteurs principaux qui influent sur la composition du mélange final sont :

1° La température ; 2° la concentration en bisulfite ; 3° la durée de l'opération.

Une élévation de température, une durée plus grande de l'opération, une augmentation de la concentration en bisulfite, favorisent la formation de dérivés disulfonés et des produits de saponification.

Dans cette réaction, les termes extrêmes seuls ont été obtenus en quantités assez importantes ; aussi, au cours de ce chapitre, ne décrirai-je que deux types de préparations :

A. — Préparation du cinnamate de méthyle monosulfonate de sodium :



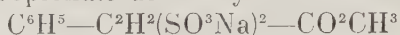
B. — Préparation du phényldisulfopropionate trisodique :



C'est dans cette dernière préparation que j'ai isolé, je dirai par quelle méthode, le sulfocinnamate disodique :



et le phénylpropionate de méthyle-disulfonate de sodium :



De ces deux derniers corps, je n'ai guère isolé à l'état pur que les quantités nécessaires à l'analyse.

A. — PRÉPARATION DU CINNAMATE DE MÉTHYLE MONOSULFONATE DE SODIUM.

On fait réagir pendant huit heures, en matras de Würtz à 100°, un mélange contenant :

- 10 gr. de Phénylpropionate de méthyle ;
- 80 gr. de Bisulfite de sodium (D = 1,34) ;
- 40 gr. d'alcool méthylique,

Après ce temps, on obtient une liqueur que l'on épuise à l'éther, pour enlever les traces d'éther acétylénique n'ayant pas réagi. La liqueur aqueuse est alors saturée exactement par de la soude pure étendue, et l'on ramène à une légère acidité par addition d'acide acétique dilué.

On mesure le volume ainsi obtenu, et, sur une prise d'essai de 2 cm³, on dose approximativement l'anhydride sulfureux. On oxyde complètement le sulfite par l'eau oxygénée neutre à 10 volumes (exempte de chlorures). On con-

centre à 100 cm³ dans le vide. On précipite les sulfates par addition à la liqueur de 160 cm³ d'alcool à 95°. On refroidit pendant douze heures, dans un mélange de glace et de sel, puis on essore rapidement.

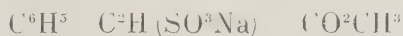
Il reste dans la liqueur très peu de sulfites ; par contre, tous les sulfonates sont en solution. On concentre dans le vide, et on termine la dessiccation dans le vide sulfurique.

On recueille environ 22 grammes de produit brut, qu'on épuise par 200 cm³ d'alcool à 95° bouillant. On laisse refroidir, puis on filtre.

L'alcool à 95° laisse un résidu insoluble, pesant 6 gr. et titrant Na 0/0 = 11,37. C'est un mélange, et je n'ai pas réussi à en isoler un sel pur.

La solution dans l'alcool à 95° est distillée dans le vide complètement, et le résidu sec redissous dans son poids d'eau bouillante.

On laisse cristalliser par évaporation lente, à la température ordinaire, la solution aqueuse obtenue. On isole 7 gr. de cristaux, qui constituent le cinnamate de méthyle mono-sulfonate de sodium :



Ce corps, abandonné à l'air pendant un temps très long, se dessèche très difficilement, et la variation de poids subit des oscillations. Placé dans une atmosphère saturée d'humidité, il reprend de l'eau. Il peut même en reprendre lorsqu'il est à l'air libre, de telle sorte que l'on ne peut pas, à proprement parler, faire un dosage de l'eau de cristallisation. La dessiccation se fait dans le vide sulfurique, puis à 130°.

Analyse :

Sur le corps anhydre, on a dosé le sodium, le soufre, le carbone et l'hydrogène.

	Subst.	SO ³ Na ²	Na 0/0 trouvé
I	0,2584	0,0715	8,74
II	0,3885	0,1049	8,75
III	0,2339	0,0635	8,80

	Subst.	SO ⁴ Ba	S 0/0 trouvé
I	0,4055	0,3596	12,18
II	0,4509	0,4015	12,23

Subst.	CO ²	H ² O	C 0/0 trouvé	H 0/0 trouvé
0,3419	0,5638	0,1124	44,97	3,59

Le calcul donne pour C¹⁰H¹⁰SO⁵Na

Na 0/0 = 8,71 ; S 0/0 = 12,12 ; C 0/0 = 43,43 ; H 0/0 = 3,40

Le corps soumis à l'analyse, obtenu par cristallisation dans l'eau, se présente sous forme de bâtonnets, quand on l'examine au microscope. On peut encore le faire cristalliser dans un mélange à parties égales d'alcool à 95° et d'éther ordinaire.

Les cristaux, dissous dans l'eau, décolorent instantanément à froid le permanganate de potasse et l'eau de brôme, mais ne décolorent pas une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

La solution aqueuse ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par l'acétate neutre de plomb, ni par l'acétate basique de plomb, même après addition d'alcool.

Si l'on dissout le corps dans l'acide sulfurique à 50 0/0 et que l'on distille à feu nu, il passe à la distillation une liqueur très acide, donnant les réactions de l'anhydride sulfureux. En même temps, la vapeur d'eau entraîne des gouttes huileuses possédant une forte odeur d'acétophénone et donnant la réaction de Legal. Enfin, après saponification du corps, on caractérise très nettement la présence de l'alcool méthylique par la réaction caractéristique de Denigès (1).

(1) DENIGÈS, *C. R.*, CL, p. 530 et 832.

Je décrirai ici ce procédé une fois pour toutes.

Après saponification, on neutralise exactement la liqueur par l'acide sulfurique étendu, et on la rectifie on recueille les trois premiers centimètres cubes passés à la distillation, on les introduit dans un gros tube à essai avec 0 cm³ 1 d'alcool éthylique pur, à 95°, 2 cm³ de solution de permanganate de potassium à 2,5 0/0 et 0 cm³ 2 d'acide sulfurique pur.

B. — PRÉPARATION DU PHÉNYLDISULFOPROPIONATE TRISODIQUE

Je rappelle que, dans cette préparation, on isole accessoirement le sulfocinnamate disodique et le phénylpropionate de méthyle disulfonate de sodium.

On chauffe à reflux, au bain d'huile, un mélange contenant :

Phénylpropiolate de méthyle	50 gr.
Bisulfite de sodium (D.1,36)	500 gr.

On entretient l'ébullition pendant quarante heures, en maintenant la température du bain d'huile de 120° à 130°. On constate que les gaz dégagés pendant l'opération contiennent très peu d'anhydride carbonique, après qu'ils ont barboté dans une série de laveurs contenant une solution de permanganate de potassium.

Quand le temps de chauffe est écoulé, on laisse refroidir et on épuise le produit brut de l'opération par de l'éther, qui entraîne 10 gr. environ de phénylpropiolate de méthyle n'ayant pas réagi.

Dans cette opération, qui fut faite au début de ce travail, je n'ai pas utilisé l'eau oxygénée pour l'oxydation des sulfites, mais le produit de réaction ayant été dissous dans l'eau, additionné de 25 cm³ d'une solution de sulfate de manganèse à 1 0/0, on y fit barbotter pendant plusieurs jours un courant d'air filtré sur du coton. On arrête l'oxydation quand une prise d'essai ne décolore plus la solution iodée. On distille la liqueur dans le vide, jusqu'au moment de sa prise en masse.

Cette masse extraite du ballon est épuisée à froid, en

On laisse en contact deux à trois minutes et l'on introduit alors dans le même tube 1 cm³ d'une solution d'acide oxalique à 8 0/0.

On agite et l'on ajoute rapidement 1 cm³ d'acide sulfurique, puis, après décoloration complète, 5 cm³ de rosaniline bisulfitée. On mélange et l'on attend un quart d'heure.

Si la liqueur distillée (après saponification) contient de l'alcool méthylique, il se forme une coloration allant du bleu rosé au rose et au rouge bordeaux.

La réaction est caractéristique et d'une grande sensibilité (1/10000^e) encore augmentée par le fractionnement.

fractionnant, par 700 cm³ d'alcool à 40°. Le résidu de l'épuisement contient très peu de substance carbonée.

On distille dans le vide la solution hydroalcoolique, jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse. On l'extrait alors du ballon et on l'épuise au Soxhlet par l'alcool à 95° bouillant.

L'épuisement d'abord notable se ralentit. On le poursuit pendant plusieurs jours. On obtient ainsi un résidu insoluble dans l'alcool à 95°, qui contient le phényldisulfopropionate trisodique et dont je reparlerai au paragraphe γ , et un produit entraîné par l'alcool à 95° bouillant, mélange complexe dont je vais parler au paragraphe α .

α) Ce mélange cristallin pèse 30 grammes et titre : Na 0/0 = 16,1. Il est exempt de sulfates et extrêmement soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool à 40° et peu dans l'alcool à 95° à froid (0 gr. 60 0/0).

On le dissout dans son poids d'eau bouillante et on laisse la solution s'évaporer lentement à l'air libre.

Par cristallisation, il se dépose successivement deux sels différents.

Le premier qui se dépose est cristallisé en bâtonnets. Il renferme une fonction éther-sel méthylique, que l'on peut mettre en évidence, après saponification, par la réaction déjà décrite par Denigès. C'est le *Phénylpropionate de méthyle disulfonate de sodium*: $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C}^2\text{H}^2(\text{SO}^3\text{Na})^2\text{—CO}^2\text{CH}^3$, dont voici les analyses, qui ont été exécutées sur le corps séché dans le vide sulfurique, puis à 130°.

Analyse :

Seuls ont été faits le dosage du sodium et du soufre :

	Subst.	SO ³ Na ²	Na 0/0 trouvé	Na 0/0 calculé
I	0,3042	0,1204	12,54	12,50
II	0,2945	0,1108	12,20	»
III	0,3925	0,1470	12,14	»
	Subst.	SO ³ Ba	S 0/0 trouvé	S 0/0 calculé
I	0,3301	0,4073	16,94	17,3
II	0,3765	0,4655	16,97	»

Deux faits viennent encore à l'appui de sa constitution : le premier est la présence, dans sa molécule, d'une fonction éther-sel méthylique ; le second est l'absence de réduction du permanganate à froid, et la non-décoloration de l'eau de brôme.

La portion qui cristallise ensuite est une portion intermédiaire titrant : $\text{Na } 0/0 = 15,78$, et qui, après recristallisation dans l'alcool à 50° chaud, abandonne une nouvelle portion du corps que nous allons décrire, et titrant : $\text{Na } 0/0 = 17,01$.

β) On retire ensuite une troisième portion de cette cristallisation aqueuse fractionnée. Celle-ci ne donne plus où à peu près la réaction de Denigès après saponification elle ne contient donc plus de fonction éther-sel méthylique. Elle décolore instantanément, à froid le permanganate et l'eau de brôme.

D'après les analyses, le corps qu'elle contient est le *sulfo-cinnamate disodique* : $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C}^2\text{H}(\text{SO}^3\text{Na})\text{—CO}^2\text{Na}$.

Voici l'analyse du corps séché à 130° , à poids constant:

	Subst.	SO^3Na	Na 0/0 trouvé	Na 0/0 calculé
I	0,3494	0,1704	16,11	16,91

et après recristallisation dans l'alcool à 50° et dessiccation:

	Subst.	SO^3Na^2	Na 0/0 trouvé	Na 0/0 calculé
II	0,2570	0,1327	16,75	16,91

	Subst.	SO^3Ba	S 0/0 trouvé	S 0/0 calculé
I	0,2917	0,2660	12,40	11,76

et après recristallisation dans l'alcool à 50° et dessiccation:

	Subst.	SO^3Ba	S 0/0 trouvé	S 0/0 calculé
II	0,2232	0,1929	11,87	11,76

Les deux sels qui viennent d'être signalés, se comportent pareillement vis-à-vis des sels de baryum et de plomb.

L'acétate neutre de plomb et le chlorure de baryum ne les précipitent pas de leurs solutions diluées. L'acétate basique de plomb les précipite, mais le précipité est soluble, soit dans un excès de sous-acétate, soit dans un excès de sulfonate.

γ) Les portions épuisées par l'alcool à 95° bouillant sont soumises à un traitement destiné à éliminer complètement les sulfates.

Pour cela, ces portions séchées dans le vide sulfurique sont reprises par vingt fois leur poids d'alcool à 40° bouillant, et on filtre la solution à l'entonnoir à filtration chaude. La liqueur est alors distillée dans le vide pour chasser l'alcool et amenée à un volume moitié moindre. On précipite le sulfate par addition d'acétate neutre de plomb, employé en quantité nécessaire et juste suffisante et en solution à 5 0/0.

On laisse déposer une nuit, on filtre, on enlève le plomb en excès par H^2S . On filtre à nouveau, on fait bouillir pour chasser H^2S . On distille à sec dans le vide, dans un ballon taré. Le résidu sec est redissous dans $3/2$ de son poids d'eau bouillante.

En maintenant la liqueur bouillante, on ajoute peu à peu de l'alcool, jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler. On réajoute un peu d'eau pour redissoudre, et on laisse cristalliser par refroidissement.

Par une série de traitements successifs, on arrive à faire cristalliser une grande partie des sulfonates restés en solution.

On obtient ainsi un précipité gélatineux, cristallin.

Les cristaux, examinés dans la glycérine, à un très fort grossissement, se montrent formés d'aiguilles fines et courtes, rayonnant autour d'un point, et agglomérées les unes contre les autres, sous forme de houpes.

Si l'on tente une cristallisation dans l'eau, on obtient, par évaporation complète à l'air, à la température ordinaire, un résidu d'aspect corné, translucide, mais sans apparence de cristallisation.

La solubilité de ce sel dans l'alcool à 40° à froid est de

6 0/0 environ, et dans l'alcool à 40° bouillant elle est de 23 0/0 environ.

Cette solubilité diminue rapidement quand le titre alcoolique s'élève, car l'alcool à 80° bouillant dissout très peu de ce composé.

La purification se fait par précipitations fractionnées, répétées un grand nombre de fois. Les analyses suivantes assignent à ce corps la formule :



C'est le phényldisulfopropionate trisodique.

Analyse :

Le corps desséché à 180° a été soumis au dosage du sodium et du soufre :

	Subst. —	SO ³ Na ² —	Na 0/0 trouvé —	Na 0/0 calculé —
I	0,2327	0,1330	18,50	18,35
II	0,2782	0,1569	18,29	»
	Subst. —	SO ³ Ba —	S 0/0 trouvé —	S 0/0 calculé —
I	0,2525	0,3170	16,85	17,02
II	0,3032	0,3727	16,88	»

Ce corps ne décolore pas le permanganate à la température ordinaire. Il ne possède plus de fonction éther-sel méthylique. Il ne précipite pas par l'acétate neutre de plomb au 1/10°, si ce n'est en présence d'alcool, mais il paraît très sensible à l'action des acides, et précipite par l'acétate neutre de plomb à froid, en présence d'acide azotique étendu.

J'ai préparé le sel de baryum correspondant : A cet effet, 2 grammes de sel de sodium dissous dans 4 cm³ d'eau, sont additionnés de 2 grammes de chlorure de baryum cristallisé dissous dans 4 cm³ d'eau. Le précipité est immédiat. On le laisse en contact douze heures avec les eaux-mères. Il prend alors une forme cristalline.

Ces cristaux doivent être examinés à un fort grossissement ; ils se présentent sous une forme hexagonale ou losangique.

Le précipité est lavé avec de petites quantités d'eau froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent.

Sur le précipité lavé et séché à 130° , on dose le baryum :

Subst. : 0,2365 SO^4Ba 0,1620 Ba 0/0 = 40,30.

Subst. : 0,2035 SO^4Ba 0,1395 Ba 0/0 = 40,35.

Théorie pour : $\text{C}^6\text{H}^5\text{—C}^2(\text{SO}^3)^2\text{Ba—CO}^2\text{Ba}^{1/2}$; Ba 0/0 40,26

La solubilité dans l'eau du sel pur et bien lavé, déterminée à 18° , est de 1,75 0/0 en poids ; mais en présence de chlorure de baryum en excès, elle paraît beaucoup moindre. En effet, une solution au 1/1000^e du sel trisodique dans l'eau, donne un louche au bout de quelques secondes, par addition de chlorure de baryum.

CHAPITRE V

Action du Bisulfite de sodium sur l'Amylpropiolate de méthyle et sur l'Hexylpropiolate de méthyle.

Le bisulfite réagit sur ces éthers acétyléniques avec la plus grande facilité, et, ainsi qu'on peut le voir par la suite, le seul produit isolé dans cette réaction est un dérivé disulfoné résultant de la fixation de deux molécules de bisulfite sur une molécule d'éther acétylénique. L'amypropiolate de méthyle, par exemple : $C^5H^{11}-C\equiv C-CO^2CH^3$ conduit à :

A. — L'amypropionate de méthyle disulfonate de sodium : $C^5H^{11}-C^2H^2(SO^3Na)^2-CO^2CH^3$

L'étude d'un tel corps conduit à la préparation d'un certain nombre de dérivés, que je passerai en revue dans l'ordre suivant :

B. — Sel trisodique résultant de la saponification du précédent : $C^5H^{11}-C^2H^2(SO^3Na)^2-CO^2Na$.

Sels dibarytiques obtenus à partir des deux sels précédents, par double décomposition :

C. — $C^5H^{11}-C^2H^2(SO^3)^2Ba-CO^2CH^3$

D. — $C^5H^{11}-C^2H^2(SO^3)^2Ba-CO^2Ba^{1/2}$

E. — Enfin, l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur l'amypropionate de méthyle disulfonate de sodium m'a permis d'isoler l'acide libre :



Ce plan permettra de suivre aisément le développement ultérieur.

A. — Action du bisulfite de sodium sur l'amypropionate de méthyle.

On fait entrer en réaction :

Bisulfite de sodium (D. 1,36)	500 gr.
Amylpropionate de méthyle	50 gr.

Le mélange est chauffé à reflux, au bain de sable, pendant une trentaine d'heures. Au bout de ce temps, on décante l'huile qui n'a pas réagi (environ 20 gr.), et on la met à bouillir à nouveau avec 200 grammes de solution de bisulfite. On arrête l'opération quand toute trace d'huile a disparu.

Par refroidissement, la solution bisulfitique se prend en une masse cristalline, ou plutôt en une bouillie épaisse de fines aiguilles, qu'on essore et qu'on lave à l'éther puis à l'alcool, car ces cristaux sont solubles dans l'eau.

On a obtenu ainsi, en tout, 140 grammes de produit essoré et lavé et presque sec.

Pour le purifier, on fait cristalliser par portions de 25 gr. de ce sel brut dans une liqueur hydroalcoolique obtenue en mélangeant 100 cm³ d'alcool à 95° avec 12 cm³ d'eau. Il se dépose très vite, par refroidissement, un sel blanc, cristallisé en longs bâtonnets brillants et soyeux.

Le sel examiné au microscope paraît très homogène.

Il est très soluble dans l'eau, et la solution aqueuse ne donne pas trace de précipité par le chlorure de baryum.

Le sel purifié, séché à l'air, pèse 55 grammes au total. Le résidu resté sur le filtre pèse environ 30 grammes et donne les réactions des sulfites et des sulfates.

La liqueur hydroalcoolique mère de filtration des cristaux ne précipite pas par le chlorure de baryum.

Distillée dans le vide, elle donne 10 grammes de résidu sec, lequel précipite légèrement par le chlorure de baryum. Aussi le fait-on recristalliser dans 50 cm³ d'alcool à 95°, additionné de 5 cm³ d'eau ; presque tout se dissout.

Par refroidissement, il se dépose un produit blanc, qui, séché, pèse 4 grammes, et qui, en solution aqueuse, ne précipite plus par le chlorure de baryum.

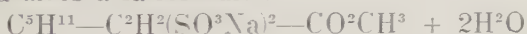
Donc, en partant de 50 grammes d'amypropionate de méthyle, on a obtenu 59 grammes de produit cristallisé, ne précipitant plus en solution aqueuse par le chlorure de baryum et paraissant homogène au microscope.

AMYLPROPIONATE DE MÉTHYLE DISULFONATE DE SODIUM.
— Ce corps, comme on le verra d'après les analyses, résulte de la fixation de deux molécules de bisulfite de sodium sur une molécule d'amypropionate de méthyle, avec disparition de la triple liaison et obtention d'un composé saturé.

Il se présente au microscope en belles aiguilles cristallines, après cristallisation dans l'alcool à 80° bouillant, dans lequel il est très soluble.

Pour effectuer cette cristallisation, 20 grammes de ce corps sont traités par 100 cm³ d'alcool à 80° bouillant et, après dissolution, filtrés à l'entonnoir à filtration chaude. Par refroidissement, toute la masse cristallise et il ne reste en solution, dans l'alcool froid, que 2 grammes environ de substance.

Le produit est essoré et séché à l'air à poids constant. Il répond alors à la formule :



Analyse :

Si on le fait passer dans le vide sulfurique, pendant quarante-huit heures, puis dans l'étuve à toluène, on constate que 4 gr. 5346 de ce corps perdent 0,4072, soit 8,98 0 0 d'eau. Théorie pour 2H²H. = 9,04 0 0.

Sur le corps hydraté on dose le sodium, le soufre, le carbone et l'hydrogène :

	<u>Subst.</u>	<u>SO⁴Na²</u>	<u>Na 0/0 trouvé</u>		
I	0,7627	0,2700	11,48		
II	0,4657	0,1654	11,49		
	<u>Subst.</u>	<u>SO³Ba</u>	<u>S 0/0 trouvé</u>		
I	0,4453	0,5216	15,94		
II	0,4563	0,5291	15,92		
	<u>Subst.</u>	<u>CO²</u>	<u>H²O</u>	<u>C 0/0 trouvé</u>	<u>H 0/0 trouvé</u>
I	0,3043	0,3047	0,1466	27,3	5,36
II	0,4324	0,4247	0,2070	26,7	5,31

Calculé pour : C⁹H²⁰O¹⁰S²Na²

Na 0/0 = 11,35 ; S 0/0 = 16,08 ; C 0/0 = 27,13 ; H 0/0 = 5,02

Les mêmes dosages ont été effectués sur le corps anhydre.

	<u>Subst.</u>	<u>SO⁴Na²</u>	<u>Na 0/0 trouvé</u>		
I	0,6505	0,2523	12,57		
II	0,5138	0,2009	12,68		
	<u>Subst.</u>	<u>SO³Ba</u>	<u>S 0/0 trouvé</u>		
I	0,4664	0,6046	17,8		
II	0,4320	0,5590	17,77		
	<u>Subst.</u>	<u>CO²</u>	<u>H²O</u>	<u>C 0/0 trouvé</u>	<u>H 0/0 trouvé</u>
I	0,2769	0,3020	0,1159	29,74	4,65
II	0,3100	0,3360	0,1290	29,56	4,62

Calculé pour : C⁹H¹⁶O⁸S²Na².

Na 0/0 12,70 ; S 0/0 = 17,68 ; C 0/0 = 29,83 ; H 0/0 = 4,42

SAPONIFICATION. — Sans entrer dans les détails de nombreuses expériences, je dirai que si l'on opère, quantitativement, sur 1 gramme du sel de soude qui vient d'être décrit, avec un excès connu de soude demi-normale, on cons-

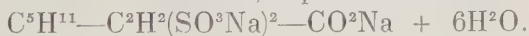
tate que la quantité de soude libre disparue après réaction est supérieure à la quantité rigoureusement nécessaire pour amener la saponification complète, et cela, même si l'on opère à froid. De plus, après saponification et neutralisation par l'acide sulfurique, on constate dans la liqueur la présence d'alcool méthylique, en employant la méthode de Denigès, précédemment décrite.

Pour isoler le sel trisodique formé pendant la saponification, on opère de la façon suivante :

B. — 1 gr. d'amylpropionate de méthyle disulfonate de sodium est mis en solution dans la quantité théorique, soit 5 cm³, de soude demi-normale. La solution est conservée pendant une semaine en flacon bouché et à la température du laboratoire. Au bout de ce temps, la saponification est presque complète, car il suffit de 1/10^e de cm³ d'acide acétique demi-normal pour faire virer la phthaléine.

On évapore dans le vide sulfurique. Le résidu sec pèse 1 gr. 50. On le fait dissoudre dans 15 cm³ d'alcool à 80° bouillant. La solution est filtrée dans l'entonnoir à filtration chaude. On isole ainsi par refroidissement environ 0 gr. 50 d'un produit cristallin, homogène, micacé, se présentant au microscope en aiguilles aplaties, courtes, rectangulaires.

DISULFOAMYLPROPIOLATE TRISODIQUE. — Ce sel, ainsi que les analyses vont le montrer, répond à la formule :



La préparation et l'analyse du sel tribarytique correspondant, qui seront données plus loin, confirmeront encore cette formule.

Analyse :

1 gr. 2389 du sel trisodique séché dans le vide sulfurique, puis à 180°, perd 0 gr. 2754 d'eau, soit 22.22 0/0 d'eau d'hydratation, la théorie donnant 22,59 0/0.

Les dosages effectués sur le corps anhydre donnent :

Subst.	SO ⁴ Na ²	Na 0/0 trouvé	Na 0/0 théorique
0,3190	0,1825	18,55	18,83
0,2242	0,1280	18,51	»

PRÉPARATION DES SELS BARYTIQUES.

C. — 2 gr. d'amypropionate de méthyle disulfonate de sodium sont dissous dans 6 cm³ d'eau froide, et précipités par 1 gr.26 de chlorure de baryum cristallisé (BaCl² + 2H²O) dissous dans 4 cm³ d'eau distillée. Le précipité est immédiat et le mélange se prend en masse, celle-ci essorée, lavée avec de petites quantités d'eau froide, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus l'azotate d'argent. On isole ainsi :

AMYLPROPIONATE DE MÉTHYLE DISULFONATE DE BARYUM. — Ce sel est cristallisé en aiguilles courtes, aciculaires, il répond à la formule :



Analyse :

2 gr. 2525 de ce sel, séché à l'air, à poids constant, perdent, lorsqu'on le transporte dans le vide sulfurique, puis à l'étuve à 130°, 0 gr. 3017 d'eau, soit 13,40 0/0. La théorie donnant pour 4H²O : H²O 0/0 = 13,40.

Sur le corps anhydre, on dose le baryum :

	Subst.	SO ⁴ Ba	Ba 0/0 trouvé	Ba 0/0 calculé
I	0,4112	0,2103	30,10	30,24
II	0,4774	0,2440	30,08	»

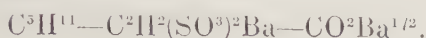
D. — Le disulfoamypropionate trisodique fait également double décomposition avec le chlorure de baryum.

A cet effet, on dissout 0 gr. 50 (1 molécule) du sel trisodique dans 3 cm³ d'eau, on mélange à cette solution 0 gr.50 (3/2 molécules) de chlorure de baryum cristallisé, dissous dans 2 cm³ d'eau. On obtient immédiatement un précipité très dense, très blanc, très ténu. Examiné au microscope,

on ne peut distinguer si ce précipité est cristallisé, par suite de sa finesse extrême.

Le lavage doit être fait avec de grands ménagements, car le précipité disparaît facilement dans l'eau de lavage.

LE DISULFOAMYLPROPIONATE TRIBARYTIQUE, ainsi isolé, a pour formule :



séché dans le vide sulfurique, puis à 180°, il donne au dosage du baryum :

	Susbt.	SO ³ Ba	Ba 0/0 trouvé	Ba 0/0 calculé
I	0,2237	0,1537	40,46	40,57
II	0,2055	0,1414	40,49	»

ACTION DE L'EAU ET ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE CONCENTRÉ SUR L'AMYLPROPIONATE DE MÉTHYLE DISULFONATE DE SODIUM.

Si l'on fait agir l'eau sur l'amypropionate de méthyle dosulfonate de sodium, à la température de 180°, en tubes scellés, on constate qu'à l'ouverture il n'y a pas de pression, et que l'action de l'eau n'a eu pour effet que de provoquer une saponification partielle de la fonction éther-sel méthylique.

Je ne fais que mentionner ces résultats, sans entrer dans les détails de l'expérience.

L'acide chlorhydrique concentré a une action plus énergique que l'eau. Il provoque de même la saponification de la fonction éther-sel, mais cette fois, celle-ci est totale, et il se forme l'acide libre : $C^5H^{11}-C^2H^2(SO^3Na)^2-CO^2H$, que j'ai pu isoler dans le produit d'une réaction effectuée à 120°. D'autre part, cet acide se détruit en partie, avec mise en liberté de gaz CO² et SO², et cela d'autant plus que l'on a chauffé plus haut pour effectuer la réaction. C'est ainsi que, dans les produits d'une opération effectuée à 150° C., je n'ai pu retrouver l'acide libre : $C^5H^{11}-C^2H^2(SO^3Na)^2-CO^2H$

mais de grandes quantités de gaz SO^2 et CO^2 furent mises en liberté.

Simultanément à la formation de ces gaz, il se produit quelques gouttelettes huileuses, qui, lorsqu'on est parvenu à les isoler, donnent en solution hydroalcoolique, la réaction de Legal. Cette huile possède une odeur très caractéristique (odeur de méthylamylcétone). Malheureusement je n'ai pas eu en ma possession une assez grande quantité de cette huile pour pouvoir la caractériser d'une manière définitive.

J'entre à présent dans l'étude détaillée de la réaction :

Opération effectuée à 150°.

2 grammes d'amypropionate de méthyle disulfonate de sodium sont introduits avec 20 cm³ d'acide chlorhydrique, dans un tube que l'on scelle et que l'on chauffe pendant huit heures, à 150°.

Après l'opération, on constate dans le tube une forte pression, qui est due aux gaz CO^2 et SO^2 , qu'on caractérise. Le tube contient une substance noire très abondante et quelques gouttes d'une huile à odeur de méthylamylcétone, entraînable par la vapeur d'eau.

La réaction, l'étude des produits et les résultats obtenus, ont été tout à fait analogues à ce que nous avons vu dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfocinnamate de sodium ; aussi vais-je passer sans m'attarder à la description plus importante de la réaction effectuée à 120°.

E. — *Opération effectuée à 120° :*

4 grammes d'amypropionate de méthyle disulfonate de sodium sont introduits, avec 12 cm³ d'acide chlorhydrique pur, dans un tube, que l'on scelle et qu'on chauffe à 120°, pendant quatre heures.

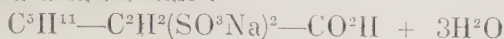
À l'ouverture, on recueille 130 cm³ de gaz.

Le contenu du tube est étendu d'eau et distillé. Le distillat ne contient pas de gouttelettes huileuses, mais possède cependant une faible odeur de méthylamylcétone. Le

résidu de la distillation est concentré dans le vide, transvasé dans un petit cristalliseur et évaporé à sec dans le vide potassique.

Le résidu sec est lavé à l'alcool anhydre, puis on le fait cristalliser à chaud dans l'alcool à 90°. Le corps essoré (2 gr. 1) ne précipite ni par l'azotate d'argent, ni par le chlorure de baryum. Il est fortement acide au tournesol, il est cristallisé en longues aiguilles très fines.

Il répond à la formule :



C'est l'ACIDE AMYLPROPIONIQUE DISULFONATE DE SODIUM.

Analyse :

Séché d'abord à l'air, à poids constant, puis à 120°, puis à 180°, 2 gr. 0910 perdent 0,2745 d'eau, soit 13,13 0/0. La théorie demande 13,43 0/0 d'eau d'hydratation.

Dosage du Sodium sur le corps déshydraté :

Subst. : 0 gr. 187, donnent 0,0762 SO^4Na^2 , d'où Na 0/0 = 13,4. Théor. : Na 0/0 13,2.

Dosage de l'acidité. — 0 gr. 9203 de corps anhydre exigent 25,5 cm³ de soude décinormale pour arriver à neutralité à la phtaléine. La théorie pour l'acide indiqué plus haut demande 26 cm³ 4.

De plus, dans cette opération, il s'est formé le sel trisodique déjà rencontré, que l'on a isolé.

Pour cela, on évapore la liqueur neutre dans le vide sulfurique, on fait cristalliser le résidu dans 50 cm³ d'alcool à 90° bouillant, et sur le produit obtenu, homogène au microscope, on dose le sodium après essorage, lavage, dessiccation dans le vide sulfurique, puis à 180°.

	Subst.	SONa^2	Na 0/0 trouvé	Na 0/0 théorique
I	0,2161	0,1211	18,17	18,65
II	0,1365	0,0770	18,35	»
III	0,3352	0,1905	18,44	»

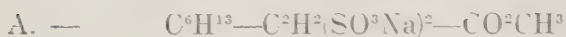
Le chiffre théorique a été calculé pour la formule :



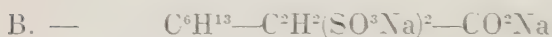
L'analyse n° III a été obtenue sur un produit retiré des liqueurs de cristallisation.

ACTION DU BISULFITE DE SODIUM SUR L'HEXYLPROPIOLATE DE MÉTHYLE.

La marche suivie dans l'étude de cette réaction est en tous points comparable à la marche suivie dans l'étude précédente. Les produits de réactions sont analogues : une molécule d'hexylpropiolate de méthyle fixe deux molécules de bisulfite de sodium et l'on isole l'hexylpropionate de méthyle disulfonate disodique :



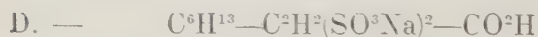
Ce corps saponifié donne le sel trisodique.



Par double décomposition entre le premier de ces sels précédents et le chlorure de baryum, on isole les sels de baryum.



Enfin, l'acide chlorhydrique concentré agissant à 120° sur l'hexylpropionate de méthyle disulfonate de sodium, a permis d'isoler l'acide correspondant.

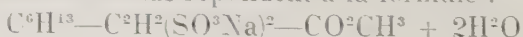


Je puis être très bref dans l'exposé qui va suivre, et dans lequel j'observerai le plan que je viens d'indiquer.

A. — HEXYLPROPIONATE DE MÉTHYLE DISULFONATE DE SODIUM.

La préparation a été calquée sur celle de l'homologue inférieur. Le corps obtenu se présente au microscope en aiguilles courtes, rectangulaires. Il est très soluble dans l'alcool fort et donne facilement des solutions sursaturées.

Les cristaux obtenus répondent à la formule :



Analyse :

4 gr.1535 perdent, à 110°, 0,3588, soit 8,63 pour 100 d'eau.
Le calcul exigeant, pour la formule précédente : Eau d'hy-
dratation, H^2O 0/0 = 8,73.

Sur le corps hydraté, on dose : le sodium, le soufre, le
carbone et l'hydrogène :

	Subst.	SO ⁴ Na ²	Na 0/0 trouvé		
I	0,2398	0,0896	11,17		
II	0,5127	0,1764	11,16		
	Subst.	SO ⁴ Ba	S 0/0 trouvé		
I	0,2822	0,3161	15,38		
II	0,4891	0,5425	15,23		
	Subst.	CO ²	H ² O	C 0/0 trouvé	H 0/0 trouvé
I	0,3784	0,4009	0,1998	28,9	5,86
II	0,4582	0,4890	0,2290	29,11	5,55

Calculé pour : $C^{10}H^{22}S^2O^{10}Na^2$:

Na 0/0 = 11,16 ; S 0/0 = 15,53 ; C 0/0 = 29,12 ; H 0/0 = 5,34

Mêmes dosages effectués sur le corps anhydre :

	<u>Subst.</u>	<u>SO⁴Na²</u>	<u>Na 0/0 trouvé</u>		
I	0,6968	0,2600	12,1		
II	0,7136	0,2650	12,05		
	<u>Subst.</u>	<u>SO⁴Ba</u>	<u>S 0/0 trouvé</u>		
I	0,4251	0,5225	16,88		
II	0,4130	0,5040	16,77		
	<u>Subst.</u>	<u>CO²</u>	<u>H²H</u>	<u>C 0/0 trouvé</u>	<u>H 0/0 trouvé</u>
	0,3308	0,3885	0,1501	32,03	5,04
	0,3832	0,4461	0,1709	31,75	4,95

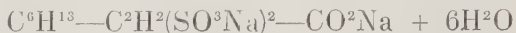
Calculé pour : $C^{10}H^{18}O^8S^2Na^2$:

Na 0/0 = 12,23 ; S 0/0 = 17,02 ; C 0/0 = 31,92 ; H 0/0 = 4,78

B. — HEXYLBISULFOPROPIONATE TRISOMIQUE.

Saponification. — 2 grammes d'hexylpropionate de méthyle disulfonate de sodium sont dissous dans 9 cm³ de soude demi-normale. On laisse la réaction se faire à la température du laboratoire, pendant huit jours. On distille 3 cm³, qui servent à caractériser l'alcool méthylique formé.

Le résidu est évaporé à sec, dans le vide sulfurique, repris par 25 cm³ d'alcool à 80° bouillant, et on laisse cristalliser, par refroidissement la liqueur filtrée. On obtient le composé



semblable par son aspect à son homologue inférieur.

Analyse :

1 gr. 319 de ce corps séché à l'air à poids constant, passant dans le vide sulfurique, puis dans l'étuve à 180°, perd 0,5800 d'eau, soit 21,23 pour 100, la théorie demandant 22,31 pour 100 d'eau pour 6H²O.

Les dosages de sodium sur le corps anhydre donnent :

	Subst.	SO ³ Na ²	Na 0/0 trouvé	Na 0/0 théorique
I	0,2834	0,1560	17,85	17,9
II	0,3016	0,1664	17,90	»

C. — HEXYLPROPIONATE DE MÉTHYLE DISULFONATE DE BARYUM

2 grammes d'hexylpropionate de méthyle disulfonate de sodium hydraté, dissous dans 6 cm³ d'eau, sont additionnés de 1 gr. 25 de chlorure de baryum cristallisé dissous dans 4 cm³ d'eau. Le précipité, formé immédiatement, est essoré, lavé jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent. L'analyse de ce corps montre qu'il répond à la formule :



2 gr. 275 de ce corps, séché à l'air à poids constant, perdent, en passant dans le vide, puis à 180°, un poids d'eau

de 0 gr. 2970, soit 13,05 pour 100, alors que la théorie indique 13,25 pour 100 d'eau d'hydratation.

Le dosage du baryum donne pour le corps anhydre :

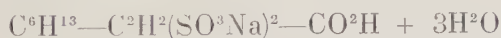
	Subst.	SO ⁴ Ba	Ba 0/0 trouvé	Ba 0/0 théorique
I	0,1873	0,0947	29,7	29,33
II	0,4408	0,2196	29,32	»

Ce sel cristallise très bien par refroidissement lent de sa solution aqueuse. Il se présente alors au microscope sous forme de bâtonnets.

D. — ACIDE HEXYLPROPIONATE DISULFONATE DE SODIUM.

3 grammes d'hexylpropionate de méthyle disulfonate de sodium sont introduits avec 9 cm³ d'acide chlorhydrique concentré dans un tube, que l'on scelle et qu'on chauffe à 120° pendant quatre heures.

A l'ouverture du tube, on recueille 100 cm³ de gaz. On distille le contenu du tube et les eaux de lavages. Le distillat entraîne quelques gouttelettes huileuses odorantes (odeur de méthylhexylcétone), donnant la réaction de Legal. Le résidu de la distillation est évaporé dans le vide potassique et amené à siccité. On fait cristalliser le résidu sec dans 40 cm³ d'alcool à 90° bouillant. Le produit qui se dépose cristallise en aiguilles très longues et très fines et répond à la formule :



C'est l'acide hexylpropionique disulfonate de sodium, sa formule a été établie par le dosage du sodium et par la préparation du sel trisodique correspondant.

Analyse :

1 gr. 800 des cristaux séchés à l'air à poids constant perdent, par passage dans le vide sulfurique, puis à 180°, 0 gr. 2237, soit 12,43 pour 100 de leur poids ; la théorie pour l'hydrate à 3H²O, demande : H²O 0/0 = 12,9.

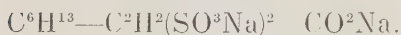
Le dosage du sodium sur le corps anhydre :

<u>Subst.</u>	<u>SO³Na²</u>	<u>Na 0/0 trouvé</u>	<u>Na 0/0 théorique</u>
0,2797	0,0907	12,80	12,70

0 gr. 5745 du même corps anhydre exigent pour être neutralisé au tournesol, 15 cm³ 0 de NaOH N/10.

La théorie indique 15 cm³, 8.

La liqueur de neutralisation évaporée dans le vide potassique, laisse un résidu sec, que l'on reprend par l'alcool à 90° bouillant. On laisse cristalliser par refroidissement. On obtient ainsi le sel trisodique correspondant à l'acide libre et de formule :



Il est identique au sel déjà décrit dans la saponification de l'hexylpropionate de méthyle disulfonate de sodium.

Le sel anhydre donne à l'analyse :

<u>Subst.</u>	<u>SO³Na²</u>	<u>Na 0/0 trouvé</u>	<u>Na 0/0 calculé</u>
0,3025	0,1660	17,82	17,90

CONCLUSIONS

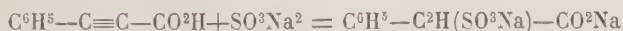
De l'ensemble de mes recherches, il résulte que :

1° Les acides acétyléniques et leurs éthers-sels peuvent fixer les bisulfites alcalins avec formation d'acides mono ou disulfoniques. C'est la première fois que cette propriété de la liaison acétylénique est signalée.

La fixation de bisulfite a été obtenue dans deux sortes de réactions :

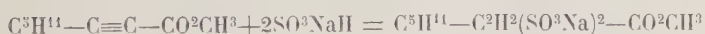
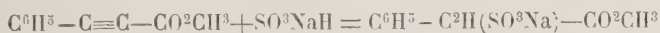
a) Fixation de bisulfite alcalin par action du sulfite neutre SO^3Na^2 ou SO^3K^2 sur l'acide acétylénique.

Exemple :



b) Fixation directe du bisulfite (1 ou 2 molécules) sur les éthers-sels acétyléniques.

Exemples :



2° Les composés nouveaux obtenus dans ces réactions sont : dans la série aromatique,

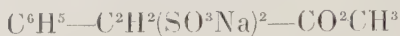
a) Le sulfocinnamate de méthyle monosulfonate de sodium :



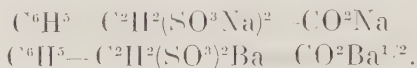
b) Les sulfocinnamates disodique et dipotassique :



c) Le phénylpropionate de méthyle disulfonate de sodium :

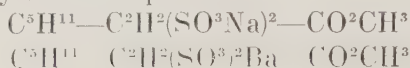


d) Les phényldisulfopropionates trisodique et tribarytique :

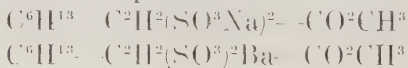


Dans la série grasse :

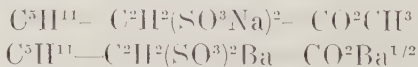
e) L'amypropionate de méthyle disulfonate de sodium et le sel de baryum correspondant :



f) L'hexylpropionate de méthyle disulfonate de sodium et le sel de baryum correspondant :



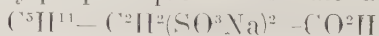
g) Les amyldisulfopropionates trisodique et tribarytique :



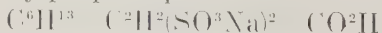
h) L'hexyldisulfopropionate trisodique :



i) L'acide amypropionique disulfonate de sodium :



j) L'acide hexylpropionique disulfonate de sodium :



3° Parmi les composés qui viennent d'être énumérés, un intérêt tout spécial s'attache aux dérivés sulfocinnamiques,

Ces corps présentent, en effet, dans leur chaîne latérale, le groupement moléculaire $-\text{C}(\text{SO}^3\text{H}) = \text{CH}$.

Or, de ce groupement, si fréquent dans les noyaux aromatiques, on ne connaît jusqu'ici, dans les chaînes aliphatiques, qu'un seul exemple (1). C'est l'acide éthylène-sulfonique : $\text{CH}^2 = \text{CH}-\text{SO}^3\text{H}$, préparé par Kohler (2).

L'intéressant travail que ce savant a consacré à ce corps en a mis en lumière les très intéressantes propriétés chimiques. C'est ce qui m'engagera à reprendre dans l'avenir l'étude approfondie des dérivés sulfocinnamiques.

Déjà, j'ai remarqué de grandes analogies entre les propriétés physiques et chimiques de l'éthylène-sulfonate de sodium et celles des dérivés sulfocinnamiques. Je signalerai notamment :

a) La grande solubilité de ces corps dans l'alcool fort. Par exemple, c'est grâce à sa solubilité dans l'alcool à 95° que j'ai pu séparer le cinnamate de méthyle monosulfonate de sodium des composés disulfonés qui se forment incontestablement dans la même réaction ; c'est également grâce à la solubilité, dans l'alcool à 95°, de l'éthylène-sulfonate de sodium, que Kohler a pu le séparer de l'éthane-disulfonate de sodium qui l'accompagne.

b) L'analogie se poursuit par le fait que ces deux catégories de composés fixent avidement le brome à froid (3) ;

c) Enfin, toutes les deux sont très facilement oxydables à froid par le permanganate de potassium : mais, tandis que l'acide éthylène-sulfonique est quantitativement oxydé en CO^2 et SO^4H^2 , ce qui en permet le dosage volumétrique. Dans le cas de sulfocinnamate disodique l'oxydation n'est pas rigoureusement quantitative.

(1) Il convient, toutefois, de mentionner une forme tantomérique de l'acide acétaldéhyde disulfonique, c'est la forme $\text{CHOH}=\text{C}(\text{SO}^3\text{H})^2$ hypothétiquement considérée par Schröter (*Liebig's Annalen*, T. CCCIII p. 1187).

L'hypothèse de Schröter est basée sur ce fait, que l'acide en question donne un sel tribarytique, qui serait : $\text{C}(\text{SO}^3)^2\text{Ba} = \text{CHO Ba}^{1/3}$.

(2) KOHLER, *American Chemical Journal*, T. XIX, p. 728 (1897); T. XX, p. 680; T. XXI, p. 349.

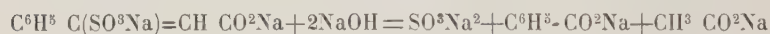
(3) L'acide éthylène-sulfonique donne, dans ces conditions, un dérivé de substitution ; $\text{CH}^2 = \text{CBr}-\text{SO}^3\text{H}$, avec élimination de HBr .

4° J'ai montré le parti que l'on pouvait tirer de l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur les acides sulfoniques lorsque le groupement $\text{—SO}^3\text{H}$ est fixé sur un atome de carbone appartenant à une chaîne ouverte. Dans les composés que j'ai étudiés, le groupement $\text{—SO}^3\text{H}$ s'élimine à l'état de SO^2 et il se forme un composé cétonique.

5° C'est ce fait qui m'a permis d'établir la constitution du sulfocinnamate disodique et de montrer que, dans ce composé, le groupement sulfonique est en β par rapport au carboxyle.

6° Un autre fait vient à l'appui de cette constitution ; c'est l'action de la soude fondante, agissant à la température de 200° , sur le sulfocinnamate disodique.

D'une part, le groupement sulfonique s'élimine à l'état de sulfite de sodium ; d'autre part, la molécule est coupée à l'endroit de la double liaison, en donnant du benzoate et de l'acétate de sodium. L'équation de la réaction est donc :



7° Les caractères des composés sulfoniques obtenus dans la série aromatique m'ont conduit à mettre au point une méthode de purification basée sur l'emploi de l'eau oxygénée et de l'acétate neutre de plomb. Cette méthode, susceptible d'être généralisée, pourra rendre des services, lorsqu'on aura à séparer des sulfites, des sulfates, des sulfonates, et lorsqu'on ne pourra isoler ces sulfonates ni par l'intermédiaire des sels de plomb, ni par l'intermédiaire des sels alcalinoterreux.

Tels sont les principaux résultats obtenus dans ce travail.

Le travail que je viens d'exposer est susceptible d'un développement considérable, qu'il est superflu d'indiquer ici. Même, dans le domaine où je me suis maintenu, je ne me dissimule pas qu'il reste bien des points imparfaits et bien des lacunes à remplir. En particulier, il reste à établir d'une façon définitive, la constitution des composés

disulfonés que j'ai préparés et au sujet de laquelle on ne peut avoir, jusqu'à présent, que des présomptions.

Ce sont là des points que je tenterai d'élucider plus tard.

Pour le moment, j'ai surtout cherché à me rendre compte du mécanisme des réactions, à isoler dans les meilleures conditions possibles les composés formés, à en connaître les propriétés les plus importantes.

Je pense avoir atteint mon but principal, qui était de montrer la possibilité de saturer, partiellement ou complètement, la liaison acétylénique par les bisulfites.

Vu, bon à imprimer

Le Président de la thèse,
CH. MOUREU.

Vu :

Le Directeur de l'Ecole,
H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
L. LIARD.

